BULLETIN du MUSÉUM NATIONAL d'HISTOIRE NATURELLE

PUBLICATION BIMESTRIELLE

sciences physico-chimiques

5

N° 348 NOVEMBRE-DÉCEMBRE 1975

BULLETIN
du
MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

57, rue Cuvier, 75005 Paris

Le *Bulletin du Muséum national d'Histoire naturelle*, revue bimestrielle, paraît depuis 1895 et publie des travaux originaux relatifs aux diverses branches de la Science.

Les tomes 1 à 34 (1895-1928), constituant la 1re série, et les tomes 35 à 42 (1929-1970), constituant la 2e série, étaient formés de fascicules regroupant des articles divers.

A partir de 1971, le *Bulletin* 3e série est divisé en six sections (Zoologie — Botanique — Sciences de la Terre — Sciences de l'Homme — Sciences physico-chimiques — Écologie générale) et les articles paraissent, en principe, par fascicules séparés.

S'adresser :

— pour les **échanges**, à la Bibliothèque centrale du Muséum national d'Histoire naturelle, 38, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris (C.C.P., Paris 9062-62) ;

— pour les **abonnements** et les **achats au numéro,** à la Librairie du Muséum 36, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris (C.C.P., Paris 17591-12 — Crédit Lyonnais, agence Y-425) ;

— pour tout ce qui concerne la **rédaction**, au Secrétariat du *Bulletin*, 57, rue Cuvier, 75005 Paris.

Abonnements pour l'année 1975

Abonnement général : France, 440 F ; Étranger, 484 F.

Zoologie : France, 340 F ; Étranger, 374 F.

Sciences de la Terre : France, 90 F ; Étranger, 99 F.

Botanique : France, 70 F ; Étranger, 77 F.

Écologie générale : France, 60 F ; Étranger, 66 F.

Sciences physico-chimiques : France, 20 F ; Étranger, 22 F.

International Standard Serial Number (ISSN) : 0027-4070.

BULLETIN DU MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
3e série, no 348, novembre-décembre 1975, Sciences physico-chimiques 5

SOMMAIRE

Synthèse partielle de la chartreusine

par Michèle Guyot *

Résumé. — Une synthèse partielle de la chartreusine, substance biologiquement active, est proposée, par condensation de Pechmann d'un β-cétoester et d'un α-naphtol, convenablement substitués, suivie d'une aromatisation.

Abstract. — Several steps of the synthesis of Chartreusine — a biologically active compound — are outlined. The path followed is a Pechmann condensation of a suitably substituted β-cetoester and an α-naphtol, followed with aromatization.

La chartreusine *1*, extraite tout d'abord de *Streptomyces chartreusis* (**1**), puis d'autres *Streptomyces* (**2**), est un antibiotique actif principalement vis-à-vis de *Staphylococcus aureus*, des bactéries gram-positif et de certaines mycobactéries, mais inactif contre les bactéries gram-négatif (**2**).

Plus récemment, il a été montré que la chartreusine inhibe la synthèse de la polyphénylalanine, ainsi que deux enzymes, l'aminoacyltransférase-1 et la transférase-1, probablement en se liant fortement aux ribosomes (**3**).

Sa structure : glucoside d'une dibenzodilactone, a été élucidée par des études spectrales et des dégradations chimiques, grâce aux travaux de Sternbach (**4**) et de Schmid (**5, 6, 7**).

Ddigitalose
D gluc—O
CH_3
OH
1

Lors de cette étude, Schmid (**5**) a montré que la dégradation douce de l'aglycone de la chartreusine *2*, par la soude alcoolique, conduisait à une dibenzocoumarine *3*, dont il décrit le dérivé totalement méthylé *4*.

Aucune tentative de synthèse de la chartreusine elle-même, ni de son aglycone n'ayant

* *Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum national d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, 75005 Paris.*

été signalée, à notre connaissance, il était intéressant, dans un premier temps, de parvenir à la dibenzocoumarine *3* ou à son dérivé méthylé *4*.

Pour réaliser une synthèse de *4*, non ambiguë quant à la position des substituants, nous avons envisagé d'effectuer la condensation de Pechmann entre le diméthoxy-4,8 naphtol-1 *5* et la méthoxy-6 méthyl-3 carbéthoxy-2 cyclohexanone-1 *6*.

Ce β-cétoester *6*, qui n'était pas décrit, a pu être obtenu en trois étapes :

a — l'hydrogénation de l'isovanilline *7*, en présence de Ni de Raney, qui conduit directement au méthoxy-6 méthyl-3 cyclohexanol *8* (mélange de stéréoisomères) ;

b — l'oxydation de ce composé *8* en méthoxy-6 méthyl-3 cyclohexanone-1 *9* ;

c — la carbéthoxylation de la méthoxy-6 méthyl-3 cyclohexanone-1 *9* qui mène au β-cétoester *6*.

Le seul hydroxyle libre sur le diméthoxy-4,8 naphtol-1 *5* étant l'hydroxyle en position 1, la condensation de Pechmann entre *3* et *6* conduit nécessairement à la méthyl-1′ triméthoxy-6, 6′, 6″ tétrahydro-1′, 2′, 3′, 4′ dibenzo-3, 4, 7, 8 coumarine *10*.

Le dérivé tétrahydrogéné *10*, chauffé à 240°C, en présence de palladium sur charbon, est aromatisé en méthyl-1′ triméthoxy-6, 6′, 6″ dibenzo-3, 4, 7, 8 coumarine *4*, dont les caractéristiques physiques sont identiques à celles données par Schmid (5) pour le dérivé méthylé du produit de dégradation de la chartreusine.

Ce résultat apporte la première preuve effectuée par synthèse de la structure de la chartreusine.

La poursuite de ce travail doit nous permettre d'accéder à l'aglycone de la chartreusine et à la chartreusine elle-même.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthoxy-2 méthyl-5 cyclohexanol 8 $C_8H_{16}O_2$

40 g d'isovanilline, 50 g de nickel de Raney et 40 cm³ d'éthanol sont agités à 150°C pendant 6 heures sous une pression d'hydrogène de 200 bars. Après filtration du nickel, l'éthanol est évaporé, et le Me0-6 Me-3 cyclohexanol distillé. Eb. : 90-92°C/12mm Hg.

Méthoxy-6 méthyl-3 cyclohexanone 9 $C_8H_{14}O_2$

13 g de méthoxy-6 méthyl-3 cyclohexanol *8* sont oxydés par le mélange sulfo-chromique selon la méthode de HELFER (**8**). La méthoxy-6 méthyl-3 cyclohexanone est obtenue avec un rendement de 65 %. Eb. : 87°C/2mm Hg. Spectre IR $\nu_{C=O}$: 1 700 cm⁻¹.

Méthoxy-6 méthyl-3 carbéthoxy-2 cyclohexanone 6 $C_{11}H_{18}O_4$

12 g de méthoxy-6 méthoxy-3 cyclohexanone sont traités selon (**9**) par de l'oxalate d'éthyle (12,3 g) en présence d'éthylate de sodium. Après décarbonylation du glyoxalate obtenu sur poudre de verre avec une trace de poudre de fer, la méthoxy-6 méthyl-3 carbéthoxy-2 cyclohexanone *6* est distillée. Eb. : 130-135°C/40 mm Hg.

Spectre IR $\nu_{C=O}$: 1636, 1660, 1720 et 1725 cm⁻¹.

Analyse calculée pour $C_{11}H_{18}O_4$ %	:	C 61,66	H 8,47 ;
trouvée	:	60,51	8,38.

Méthyl-3' triméthoxy-6, 6', 6'' tétrahydro-1', 2', 3', 4' dibenzocoumarine $C_{21}H_{22}O_5$ *10*

1,2 g de diméthoxy-4, 8 naphtol-1 (**10**) et 1,25 g de méthoxy-6 méthyl-3 carbéthoxy-2 cyclohexanone *6* sont chauffés en présence d'acide polyphosphorique, à 70°C, avec agitation, pendant 20 mn. Le mélange réactionnel est jeté sur de la glace, le précipité formé est filtré, puis repris par du benzène bouillant. Le benzène est évaporé et la masse obtenue lavée à l'éther, puis cristallisée dans le méthanol (500 mg). F. : 250°C.

Analyse $C_{21}H_{22}O_5$ calculée %	:	C 72,17	H 6,26 ;
trouvée	:	72,42	6,35.

RMN : δ ppm (T.M.S. ref. int.) 8-7,1 mult. (6H) arom., 4,1 s (6H) 2 OCH_3 arom., 3,98 s. (3H) OCH_3 aliph. 2,7 et 1,9 mult. (6H) aliph., 1,17 d (3H) CH_3.

Méthyl-3' triméthoxy-6, 6', 6'' dibenzo-3, 4, 7, 8 coumarine 4 $C_{21}H_{18}O_5$

500 mg de *7* et 150 mg de palladium/charbon sont chauffés à 240°C. Après addition d'éthanol, le charbon palladié est filtré. L'éthanol est évaporé et le résidu cristallisé dans

le mélange benzène-éther de pétrole. On obtient ainsi 100 mg de produit F 195-196°C [litt. 192-193°C (**5**)].

Analyse $C_{21}H_{18}O_5$ calculée % : C 71,99 H 5,18 ;
trouvée : 72,06 5,23.

RMN δ ppm (T.M.S. ref. int.) 8-7,3 massif (6H) arom., 4,1 s (9H) OCH_3, 2,55, (3H) CH_3.

Nous remercions MM. D. Anker et A. Maschencko pour la préparation du diméthoxy-4,8 naphtol, Mr Dorme pour les micro-analyses.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(**1**) K. M. Calhoun, L. E. Johnson, C. M. Teeters et W. G. Jackson, *J. am. chem. Soc.*, 1953, **75** : 4011.

(**2**) J. Berger, L. H. Sternbach, R. G. Pollock, E. R. La Sala, S. Kaiser et M. W. Goldberg, *J. am. chem. Soc.*, 1958, **80** : 1636.

(**3**) R. E. Gregg et L. R. Heintz, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1972, **152** : 451.

(**4**) L. H. Sternbach, S. Kaiser et M. W. Goldberg, *J. am. chem. Soc.*, 1958, **80** : 1639.

(**5**) E. Simonitsch, W. Eisenhuth, O. A. Stamm et H. Schmid, *Helv. chim. Acta*, 1960, **43** : 58.

(**6**) E. Simonitsch, W. Eisenhuth, O. A. Stamm et H. Schmid, *Helv. chim. Acta*, 1964, **47** : 1459.

(**7**) W. Eisenhuth, O. A. Stamm et H. Schmid, *Helv. chim. Acta*, 1964, **47** : 1475.

(**8**) L. Helfer, *Helv. chim. Acta*, 1924 : **7**, 950.

(**9**) H. R. Snyder, L. Abrooks et S. H. Shapiro, Organic Syntheses, Chapman et Hall Ltd, 1946, London, vol. II : 531.

(**10**) N. F. Hayes et R. H. Thomson, *J. chem. Soc.*, 1955 : 904.

Manuscrit déposé le 24 avril 1975.

Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris, 3e sér., n° 348, nov.-déc. 1975,
Sciences physico-chimiques 5 : 9-12.

Achevé d'imprimer le 27 février 1976.

Sur un effet de seuil en chimiotaxonomie numérique

par Per Jössang et Darius Molho *

Résumé. — Des calculs effectués sur des données chromatographiques (présences ou absences de substances) publiées dans la littérature indiquent que, au niveau du genre, le coefficient de similitude moyen est généralement voisin de 0,70, et légèrement supérieur ; au niveau de l'espèce, il est supérieur à 0,80.

Abstract. — Mean matching coefficients $\bar{s}$, based upon chromatographic data (presence or absence of given compounds) published in the literature, satisfied following relations : at the genus level $\bar{s} > 0{,}70$ and $\bar{s} \neq 0{,}70$; at the species level $\bar{s} > 0{,}80$.

Au cours d'une étude comparée des flavonoïdes et des acides hydroxycinnamiques du genre *Vitis*, Yap et Reichardt (**1**) font observer que, d'une façon générale : « la chromatographie... fournit souvent des indications tout à fait suffisantes pour déterminer l'origine et la position systématique d'une espèce et parfois d'une variété. La présence ou l'absence de ces substances autorisent chez des espèces pures des conclusions sur la position systématique de l'entité à classer... on peut même parler d'un chromatogramme caractéristique de chaque espèce ».

Alston et Turner (**2**) renchérissent : « il n'est plus utile de discuter de la nature du critère biochimique... le schéma général des constituants fondamentaux est tellement sûr que l'on peut identifier une espèce à partir de ce schéma aussi rapidement et avec autant d'exactitude qu'on aurait pu le faire à partir d'un spécimen vivant en pleine floraison ».

Les considérations précédentes s'appliquent à la chimiotaxonomie prise dans son ensemble. En ce qui concerne, plus spécialement, la chimiotaxonomie numérique, il s'agit d'une discipline qui s'est développée considérablement dans la dernière décade, notamment en Amérique du Nord et en Suède. On pourrait la définir de façon sommaire comme l'application aux chromatogrammes d'êtres organisés des principes dégagés par Sokal et Sneath dans leur ouvrage fondamental : « Principles of Numerical Taxonomy » (**3**).

Il s'agit d'une méthode désormais trop classique pour qu'il soit nécessaire de la décrire longuement ; le lecteur peu familiarisé avec elle pourra se reporter avec profit à la discussion de Dass et Nybom (**4**) ou aux exemples traités par Dedio, Kaltsikes et Larter (**15, 27, 30**) parmi bien d'autres. Rappelons-en simplement le principe : l'analogie de deux unités taxonomiques opérationnelles (UTO) est évaluée sur les chromatogrammes par le coefficient de concordance simple $s = \frac{m + n}{N}$ où : m est le nombre de produits communs aux deux UTO, n est le nombre de produits simultanément absents dans les deux UTO,

* *Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum national d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, 75005 Paris.*

et N est le nombre total de substances utilisées pour les comparaisons affectant l'ensemble des UTO envisagés.

(Un UTO est, pour dire les choses simplement, un « taxon à l'essai ».)

De nombreux coefficients ont été proposés pour examiner la similitude, mais Dass et Nybom (**4**) ont montré expérimentalement que les « absences communes » devaient être prises en compte, ce qui est le cas pour le coefficient s que nous utilisons. Insistons sur le fait que la chimiotaxonomie numérique ne doit jamais, même sous prétexte d'objectivité, être appliquée automatiquement, sans discernement. Il est nécessaire que les séparations soient optimales, ce qui implique la recherche de conditions opératoires adéquates : adsorbant (silice, alumine, polyamide, cellulose), temps et température d'activation, éluant, méthode de révélation. C'est la meilleure séparation obtenue qui servira de base aux estimations numériques. Il faut ensuite que les substances examinées soient en nombre aussi grand que possible (disons pour fixer les idées, N = 20 et si possible, N = 30 ou 40, mais reconnaissons que c'est malheureusement assez rare dans la pratique). Une condition qui nous paraît importante, et souvent négligée, est la suivante : il faut que, sur le tableau qui résume la distribution des « présences » (+) et des « absences » (—) on observe, a posteriori, un aspect continu et variable (si par exemple six substances sont simultanément absentes dans la moitié des UTO — ce qui se traduira sur le tableau représentatif par un hiatus, une grande lacune — et présentes, simultanément, dans l'autre moitié, elles se comportent en réalité comme un seul caractère).

La question des substances présentes à l'état de traces est assez irritante : faut-il les compter + ou — ? Nous avons opté pour la première solution, à la fois parce qu'une présence, même faible quantitativement, nous paraît significative, et parce que la convention contraire aboutit à l'arbitraire le plus total : à partir de quelle concentration dirons-nous qu'un constituant est présent ? Ajoutons qu'une analyse quantitative des substances est généralement illusoire, à moins de précautions particulières, car trop de paramètres interviennent, par exemple l'âge de la plante, son origine géographique, les hydrolyses enzymatiques entre la récolte et l'extraction, etc.

Existe-t-il des conditions relatives à la nature chimique des produits utilisés pour estimer les analogies ? Autrement dit, peut-on parler de « bons » et de « mauvais » produits en chimiotaxonomie ? Que les flavonoïdes — déterminés génétiquement, ainsi que l'avait reconnu Scott-Moncrieff (**5**) dès 1939 — présentent un intérêt taxonomique certain n'est pas douteux, notamment d'après Harborne (**6**). Il en est de même des terpènes, ainsi que l'a établi von Rudloff dans le genre *Pseudotsuga* (**7**) mais il est vrai que ce contrôle génétique peut n'être pas total, ainsi que l'a observé Hanover dans le genre *Pinus* (**8**). Brehm et Alston (**9**) cités par Simon (**10**) « ont trouvé, dans leur étude du genre *Baptisia*, que les phénoliques étaient des indicateurs plus sûrs des relations interspécifiques que les alcaloïdes ou les acides aminés ». Dans *Nicotiana*, les alcaloïdes (**11**) ne donnent pas de résultats très satisfaisants, et si l'électrophorèse des protéines peut présenter un intérêt certain, comme l'a montré Pastor (**12**) dans *Trifolium subterraneum*, les acides aminés auraient, d'après Reddi Venkata et Phipps (**13**) « peu ou pas de valeur dans la chimiotaxonomie des plantes supérieures ». De tout ce qui précède, on pourra retenir qu'il est avantageux d'inclure dans les comparaisons des produits aussi divers que possible. Toutes ces précautions présentes à l'esprit, on peut calculer les valeurs de s, en partant de résultats chromatographiques publiés dans la littérature.

Explicitons sur un exemple comment on conduit les calculs : Ockendon, Alston et Naifeh (**31**), examinant les flavonoïdes de *Psoralea* (Leguminosae) publient un tableau qui indique la répartition de 15 substances dans 31 espèces du genre *Psoralea* (*Psoralea argophylla, aromatica, californica, canescens,... virgata*). Nous calculons le coefficient de similitude — selon la formule donnée plus haut — de *P. argophylla* avec *P. aromatica, P. californica,... P. virgata*, puis de *P. aromatica* avec *P. californica, P. canescens.... P. virgata*, et ainsi de suite. Il y a $\frac{31.30}{2} = 465$ combinaisons deux à deux des espèces envisagées, ce qui donne lieu à 465 comparaisons, et 465 coefficients de similitude dont la moyenne arithmétique figure — sous le terme de similitude moyenne — dansl e tableau 1 a.

On procède de même pour tous les autres groupes.

Effet de seuil

D'après la définition même, s est soumis à la seule condition d'être compris entre 0 (pas de ressemblance) et 1 (ressemblance totale) ; sur ce segment, s prend des valeurs quelconques. Il peut sembler a priori simpliste, pour ne pas dire plus, de vouloir « étalonner » les valeurs de s par rapport à la classification botanique admise, dont on se plaît parfois à souligner le caractère « commode » et, pour tout dire, conventionnel. Mais examinons sans parti pris les valeurs de $\bar{s}$ (il s'agit ici de valeurs moyennes) à l'intérieur d'un même genre (tabl. I a) ou à l'intérieur d'une même espèce (sous-espèces, variétés...) (tabl. I b) : il n'est pas besoin d'être statisticien pour constater que ces nombres sont loin d'être distribués au hasard :

— à l'intérieur d'un même genre, la similitude moyenne est, en ce qui concerne les diverses espèces qui le constituent, voisine de 0,7, et généralement un peu supérieure ;
— à l'intérieur d'une même espèce, les diverses sous-espèces, variétés, races... donnent lieu à une similitude supérieure à 0,8 (les variétés très proches les unes des autres tels les cultivars donnent souvent lieu à des valeurs de l'ordre de 0,9 ou plus).

Ces seuils étant admis (sous toutes réserves, car il va sans dire qu'un inventaire beaucoup plus étendu est indispensable pour en confirmer la validité ou en cerner les limites), montrons sur quelques exemples comment on peut utiliser ces seuils pour résoudre des problèmes botaniques précis. Les deux premiers sont tirés d'une récente publication de Williams, Harborne et Smith (**14**) sur la chimiotaxonomie de *Saccharum* et de quelques genres voisins, dont *Erianthus, Ripidium, Narenga* et *Sclerostachya*, le dernier d'une étude de *Aegilops* par Dedio et Kaltsikes (**15**).

1. *Ripidium* ($\bar{s}$ = 0,76) et *Erianthus* ($\bar{s}$ = 0,91) se ressemblent plus entre eux (et bien assez pour constituer chacun un genre car 0,76 > 0,7 et 0,91 > 0,7) que *Ripidium* et *Erianthus* ($\bar{s}$ = 0,69). Ajoutons que le coefficient de concordance *Ripidium-Erianthus* est pratiquement situé au niveau du seuil générique, ce qui explique que ces deux genres aient été longtemps confondus. On observe que *Erianthus* constitue un taxon beaucoup plus homogène que *Ripidium* : c'est l'un des avantages des méthodes numériques que de permettre de telles estimations.

2. Bien que deux clones seulement aient été comparés (et par voie de conséquence, deux chromatogrammes) les données de Harborne et coll. nous permettent de calculer $\bar{s}$ (*Narenga-Sclerostachya*) = 0,83 > 0,7.

Ainsi nous sommes conduits à estimer que les deux genres n'en font qu'un. Or c'est précisément ce qu'a suggéré GRASSL (**16**) cité par HARBORNE, en se fondant sur des données purement morphologiques.

3. DEDIO et KALTSIKES (**15**), dans leur étude de *Aegilops*, estiment que, contrairement à ce qu'avaient proposé MORRIS et SEARS (**17**), il n'y avait pas lieu de réunir *Aegilops* et *Triticum* dans un même genre. Nous obtenons : $\bar{s}$ (*Aegilops-Triticum*) $= 0{,}45 < 0{,}7$, et pouvons par suite souscrire à ce dernier point de vue.

On pourrait nous demander si nous avions rencontré des cas où nos règles empiriques se seraient trouvées en défaut. Cela s'est effectivement produit dans le genre *Brassica* (**2**) : nous y avons obtenu $\bar{s} = 0{,}58 < 0{,}7$. Nous avons cherché à expliquer cette anomalie. C'est ainsi que nous avons observé tout d'abord que DASS et NYBOM (**4**), dans leur étude des composés phénoliques du genre *Brassica*, y avaient inclus le genre *Sinapis* (*Brassica nigra* Koch = *Sinapis nigra* L), alors que d'après les résultats d'une étude de VAUGHAN et DENFORD (**18**) — utilisant l'électrophorèse des protéines — il faut séparer les deux genres. Nous avons refait le calcul de la similitude moyenne — toujours d'après les données chromatographiques de DASS et NYBOM (**4**) — mais l'accroissement de la similitude ainsi obtenu après exclusion de *Sinapis nigra* (0,60, au lieu de 0,58, avant exclusion) est trop faible pour être significatif. Nous avons fini par trouver l'explication de ce faible coefficient de similitude sous la plume de GUIGNARD (**18**) qui écrit que la classification « très artificielle » des différents genres de Crucifères est fondée sur des « caractères très secondaires » ; l'examen de la Flore de COSTE nous a amplement édifiés sur ce point (par exemple « plantes plus ou moins glauques » ou bien « plantes vertes ou grisâtres » pour distinguer deux genres). Nous concluons de ce qui précède que, loin de se trouver en défaut dans ce cas précis, notre règle permettait de détecter le caractère peu homogène, chimiquement, d'un genre.

Pour l'instant, les seuils nous apparaissent comme une curiosité inattendue : peut-être ne sont-ils que des artefacts, dus à un échantillonnage insuffisant, et l'avenir se chargera de le démontrer. De toute façon, il ne faut pas oublier que les relations trouvées portent sur des moyennes : il serait imprudent de ne pas en tenir compte lors d'éventuelles utilisations.

De plus, il ne fait pas de doute — la littérature est très claire sur ce point — qu'il y a grand intérêt à associer les diverses méthodes (morphologique, anatomique, caryologique, chimique, immunologique...) dont chacune n'appréhende qu'un aspect de la réalité que l'on se propose de décrire. Cela dit, il n'y a aucune raison de penser que la biosynthèse reflète moins bien le génotype que ne le fait la morphologie, dont les relations avec l'adaptation au milieu sont d'observation banale. Quant à l'introduction du nombre en chimiotaxonomie, c'est une étape normale dans l'histoire d'une science.

Nous venons de voir que la chimiotaxonomie numérique peut, semble-t-il, donner quelques indications dans la délimitation des genres et des espèces. Si cela devait se confirmer, on pourrait en conclure avec quelque vraisemblance que la classification usuelle est moins arbitraire qu'on ne le dit parfois.

Tableaux Ia

Genre	Similitude moyenne	Nombre de comparaisons effectuées et nature des produits	Référ.
Equisetum	0,65	55 Flavonoïdes	**20**
Thermopsis	0,76	136 Flavonoïdes	**21**
Oenothera	0,73	25 Flavonoïdes	**22**
Rhododendron	0,70	151 Flavonoïdes	**23**
Senecio	0,77	30 Flavonoïdes	**24**
Balanites	0,76	3 Hydrocarbures	**25**
Pyrus	0,73	37 Phénoliques	**26**
Aegilops	0,70	136 Phénoliques	**15**
Secale	0,70	55 Composés fluorescents	**27**
Composées : 6 genres	0,73	10 Caroténoïdes	**28**
Centaurea	0,75	6 Flavonoïdes	**29**
Triticum	0,69	6 Flavonoïdes	**30**
Triticale	0,70	6 Flavonoïdes	**30**
Psoralea	0,73	465 Flavonoïdes	**31**
Gaultheria	0,73	231 Phénoliques	**32**
Croton	0,73	45 Terpènes	**33**
Lindera	0,73	10 Terpènes	**34**
Digitalis	0,70	1 Digitaliques	**35**
Medicago	0,76	121 Phénoliques	**36**
Vitis	0,67	38 Flavonoïdes et acides hydroxycinnamiques	**1**

Tableau Ib.

Espèce			
Eucalyptus camaldulensis	0,82	154 Polyphénols	**37**
Eucalyptus obliqua	0,92	21 Polyphénols	**37**
Eucalyptus odorata	0,80	15 Polyphénols	**37**
Saccharum officinarum	0,82	45 Flavonoïdes	**14**
Saccharum edule	0,87	28 Flavonoïdes	**14**
Lantana camara	0,80	10 Terpènes	**38**
Secale cereale	0,89	2 Flavonoïdes	**27**
Aegilops squarrosa	0,82	6 Phénoliques	**15**
Orge, variétés du groupe A : Opal, Vega, Binder, Heils Franken, Cowra	0,88	64 Phénoliques	**39**
groupe B : Morgenrot, Monte-Cristo, Seger, Hannchen	0,85	10 Phénoliques	**39**
Iris germanica	0,86	15 Flavonoïdes	**40**
Vitis labrusca, cordifolia, berlandieri, cinerea, rupestres, ripariae, vinifera	0,85	124 Flavonoïdes et autres produits fluorescents	**1**

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(**1**) F. Yap et A. Reichardt, *Züchter*, 1964, **34** : 143-156.

(**2**) R. E. Alston et B. L. Turner, *Am. J. Bot.*, 1963, **50** (2) : 159-173.

(**3**) R. R. Sokal et P. H. A. Sneath, Principles of Numerical Taxonomy, 1963, W. W. Freeman and Co, San Francisco. (Les mêmes auteurs ont donné un exposé récent (1973) de leurs conceptions et du mouvement scientifique qu'ils ont contribué à créer. *In* : Numerical Taxonomy, The Principles and Practice of Numerilac Classification. Même éditeur.)

(**4**) H. Dass et N. Nybom, *Can. J. Genet. Cytol*, 1967 (9) : 880-890.

(**5**) R. Scott-Moncrieff, *Ergebn. Enzymforsch.*, 1939, **8** : 277-306.

(**6**) J. B. Harborne, Comparative biochemistry of the flavonoids. 1967, Academic Press, New-York, Londres.

(**7**) E. von Rudloff, *Can. J. Bot.*, 1972, **50** (5) : 1025-1040.

(**8**) J. W. Hanover, *Heredity*, 1971, **27** (2) : 237-245.

(**9**) B. G. Brehm et R. E. Alston, *Am. J. Bot.*, 1964, **51** : 644-650.

(**10**) J. P. Simon, *Aust. J. Bot.*, 1967, **15** : 83-93.

(**11**) H. H. Smith et D. V. Abashian, *Am. J. Bot.*, 1963, **50** (5) : 435-447.

(**12**) J. Pastor Pineiro, *An. Edafol. Agrobiol.*, 1972, **31** (9-10) : 791-800.

(**13**) B. Reddi Venkata et J. B. Phipps, *Brittonia*, 1972, **24** (4) : 403-414.

(**14**) C. A. Williams, J. B. Harborne et P. Smith, *Phytochemistry*, 1974, **13** : 1141-1149.

(**15**) P. J. Kaltsikes et W. Dedio, *Can. J. Bot.*, 1970, **48** : 1775-1780.

(**16**) C. O. Grassl, Proc. I.S.S.C.T., 1971, 14e congrès, Nouvelle-Orléans.

(**17**) R. Morris et E. R. Sears, *in* : Wheat and wheat improvement, K. S. Quisenberry et L. P. Reitz edit., American Society of Agronomy, Madison, Wis., 1967 : 19-87.

(**18**) J. G. Vaughan et K. E. Denford, *J. exp. Bot.*, 1968, **19** : 724-732.

(**19**) J. L. Guignard, Abrégé de Botanique, 1973, Paris, Masson édit.

(**20**) N. A. M. Saleh, W. Majak et G. H. N. Towers, *Phytochemistry*, 1972, **11** : 1059-1099.

(**21**) W. A. Dement et T. J. Mabry, *Phytochemistry*, 1972, **11** : 1089-1093.

(**22**) G. Z. Howard, T. J. Mabry et R. H. Raven, *Phytochemistry*, 1972, **11** : 289-291.

(**23**) J. B. Harborne et C. A. Williams, *Phytochemistry*, 1971, **10** : 2727-2744.

(**24**) G. W. Glennie, J. B. Harborne, G. D. Rowley et C. J. Marchant, *Phytochemistry*, 1971, **10** : 2413-2417.

(**25**) R. Hardman, C. N. Wood et E. A. Sofowora, *Phytochemistry*, 1970, **9** : 1087-1092.

(**26**) J. S. Challia et A. H. Williams, *Phytochemistry*, 1970, **9** : 1271-1276.

(**27**) W. Dedio, P. J. Kaltsikes et E. N. Larter, *Can. J. Bot.*, 1969, **47** : 1175-1180.

(**28**) I. R. G. Valadon et R. S. Mummery, *Phytochemistry*, 1971, **10** : 2349-2353.

(**29**) Z. F. Ahmed, H. Rimpler, A. M. Rizk, F. M. Hammonda et S. I. Ismail, *Phytochemistry*, 1970, **9** : 1595-1601.

(**30**) W. Dedio, P. J. Kaltsikes et E. N. Larter, *Can. J. Bot.*, 1969, **47** : 1589-1593.

(**31**) D. J. Ockendon, R. E. Alston et K. Naifeh, *Phytochemistry*, 1965, **5** : 601-608.

(**32**) G. H. N. Towers, T. H. Aida et W. S. G. Maass, *Phytochemistry*, 1966, **5** : 677-681.

(**33**) R. Bracho et K. J. Crowley, *Phytochemistry*, 1966, **5** : 921-926.
(**34**) N. Hayasha et H. Komae, *Z. Naturf.*, 1973, **28**c : 227-228.
(**35**) S. M. Khafagy et A. N. Girgis, *Planta med.*, 1974, **25** : 354.
(**36**) J. P. Simon, *Aust. J. Bot.*, 1967, **15** : 83-93.
(**37**) W. E. Hillis, *Phytochemistry*, 1966, **5** : 541-556.
(**38**) M. Saleh, *Planta med.*, 1974, **25** : 373-375.
(**39**) Sune Fröst et Gerhard Holm, *Hereditas*, 1972, **70** : 259-264.
(**40**) S. S. Ashtakala et D. F. Forward, *Can. J. Bot.*, 1971, **49** (11) : 1975-1979.

Manuscrit déposé le 24 avril 1975.

Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris, 3e sér., no 348, nov.-déc. 1975,
Sciences physico-chimiques 5 : 13-19.

Achevé d'imprimer le 27 février 1976.

IMPRIMERIE NATIONALE

5 564 004 5

Recommandations aux auteurs

Les articles à publier doivent être adressés directement au Secrétariat du *Bulletin du Muséum national d'Histoire naturelle*, 57, rue Cuvier, 75005 Paris. Ils seront accompagnés d'un résumé en une ou plusieurs langues. L'adresse du Laboratoire dans lequel le travail a été effectué figurera sur la première page, en note infrapaginale.

Le *texte* doit être dactylographié à double interligne, avec une marge suffisante, recto seulement. Pas de mots en majuscules, pas de soulignages (à l'exception des noms de genres et d'espèces soulignés d'un trait).

Il convient de numéroter les *tableaux* et de leur donner un titre ; les tableaux compliqués devront être préparés de façon à pouvoir être clichés comme une figure.

Les *références bibliographiques* apparaîtront selon les modèles suivants :

Bauchot, M.-L., J. Daget, J.-C. Hureau et Th. Monod, 1970. — Le problème des « auteurs secondaires » en taxionomie. *Bull. Mus. Hist. nat., Paris*, 2e sér., **42** (2) : 301-304.

Tinbergen, N., 1952. — The study of instinct. Oxford, Clarendon Press, 228 p.

Les *dessins* et *cartes* doivent être faits sur bristol blanc ou calque, à l'encre de chine. Envoyer les originaux. Les *photographies* seront le plus nettes possible, sur papier brillant, et normalement contrastées. L'emplacement des figures sera indiqué dans la marge et les légendes seront regroupées à la fin du texte, sur un feuillet séparé.

Un auteur ne pourra publier plus de 100 pages imprimées par an dans le *Bulletin*, en une ou plusieurs fois.

Une seule épreuve sera envoyée à l'auteur qui devra la retourner dans les quatre jours au Secrétariat, avec son manuscrit. Les « corrections d'auteurs » (modifications ou additions de texte) trop nombreuses, et non justifiées par une information de dernière heure, pourront être facturées aux auteurs.

Ceux-ci recevront gratuitement 50 exemplaires imprimés de leur travail. Ils pourront obtenir à leur frais des fascicules supplémentaires en s'adressant à la Bibliothèque centrale du Muséum : 38, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris.


MUSEUM
NATIONAL
D'HIST. NAT.